

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-251567

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

(51)Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/26				
G 11 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
	5 3 8 E	7215-5D		
		9121-2H	B 41 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-45667

(22)出願日 平成6年(1994)3月16日

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 植松 韶也  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱  
化成株式会社総合研究所内  
(72)発明者 今村 哲  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱  
化成株式会社総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

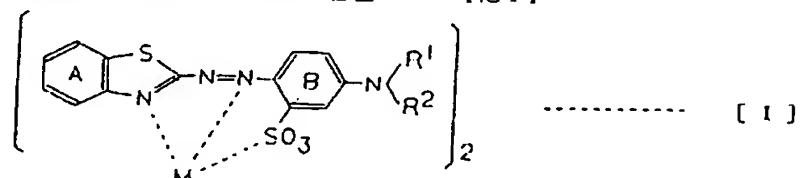
(54)【発明の名称】光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明基板上に光吸收層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸收層が下記一般式【I】で示される含金属アゾ化合物と含金\*

\*属アゾ化合物以外の他の有機色素との混合物よりなり、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体。

【化1】

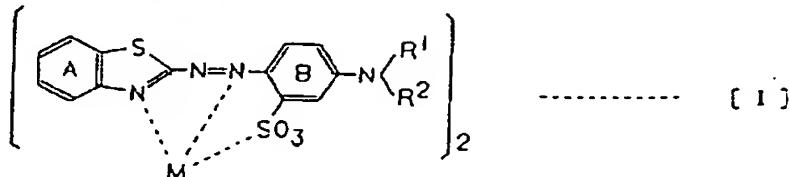


(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Mは金属元素を表す。)

【効果】 耐久性に優れた高信頼性光記録媒体が低成本で製造可能となるため、工業上非常に有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が下記一般式【I】で示される含金属アゾ化合物と\*



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Mは金属元素を表す。)

【請求項2】 含金属アゾ化合物以外の他の有機色素がシアニン系色素である請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 含金属アゾ化合物以外の他の有機色素がフタロシアニン系色素である請求項1に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光記録媒体に関する。詳しくは、有機色素を用いた追記型のコンパクトディスクに好適な光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光ディスクは従来の記録媒体と比べて記録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版用などの再生専用の媒体として広く用いられている。これに対して、種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型や書き換型の記録可能な光ディスクが開発され一部は実用化に至っている。

【0003】 その中のひとつに記録可能なコンパクトディスク(CD-WO)があり、追記記録が可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。この記録可能なコンパクトディスクは、通常案内溝を有する透明基板上にシアニン色素等の有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次設けることにより作製され、記録は、1 μm程度に絞り込まれたレーザービームを用いたヒートモードによる光吸収層およびそれに隣接する層の変形・変質などにより行われている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 既に実用化・市販されている記録可能なコンパクトディスクでは、光反射層として読み出しレーザー光の波長に対して65%以上の高反射率と高耐腐食性を得るために金および銀を主成分とす

\*含金属アゾ化合物以外の他の有機色素との混合物よりも、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりもなることを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】

る合金が使用されているものが多いが、金が高価であるためコストの上で大きな問題となっている。

【0005】 一方、安価で金並みの高反射率を有する銀、銅、アルミニウムなどの金属およびそれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、隣接する光吸収層の有機色素が光反射層の腐食を促進して、エラー増加や記録感度の低下などのディスク特性の経時変化を起こしやすくなるため、使用環境に対して十分な信頼性のある記録可能なコンパクトディスクの作製が困難であった。

【0006】 本発明は上記従来の問題点を解決し、高価な金を光反射層として使用した光記録媒体の寿命・信頼性を損なうことなく、より安価な金属の光反射層への使用を可能とすることにより、記録可能なコンパクトディスクに好適な低コストの光記録媒体を提供することを目的としている。

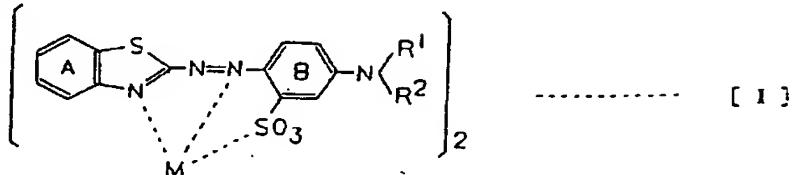
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 既に述べたように、高耐食性を有する金の代わりに銀、銅、アルミニウムおよびそれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、光吸収層と光反射層の界面から光反射層の腐食が促進され、エラー増加や記録感度の低下などのディスク特性の経時変化を起こしやすいという問題があった。

【0008】 そこで、本発明者は上述した問題点を克服するために、有効な反射層材質と有機色素の組合せについて鋭意検討を行った結果、光反射層を銀または銀を主成分とする合金の薄膜とした場合には、光吸収層を構成する有機色素にさらに含金属アゾ色素を添加することにより、ディスク特性の経時変化を大幅に抑制できるという知見を得るに至った。

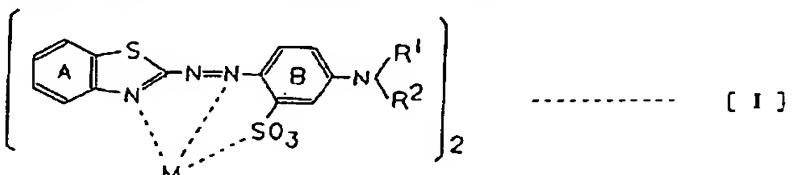
【0009】 しかし一方で、光吸収層を構成する有機色素に含金属アゾ化合物を添加した場合、光吸収層を構成する有機色素に元来固有の記録再生特性が損なわれる場合があったため、更に有効な含金属アゾ化合物について検討を加えた結果、一般式【I】で示される含金属アゾ化合物は、光吸収層を構成する有機色素に添加した場合でも記録再生特性の変化が少なく、銀または銀合金の薄膜よりもなる光反射層の腐食を抑制するばかりでなく、光吸収層の結晶化や光劣化を抑制し、耐高温高湿性をも向上させることができることが判明し、本発明を完成させた。

【0010】即ち、本発明の要旨は、透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が一般式【I】で示される含金属アゾ化合物と含金属アゾ化合物以外の他の有機色素\*



【0012】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Mは金属元素を表す。)

以下に、本発明の光記録媒体を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィンなどのブ※



【0015】一般式【I】において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表し、これらの中でも特に炭素数1～5のアルキル基が好ましい。環Aは置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルフィン酸基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ビリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。これらの置換基の中で好ましいものとしては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい、炭素数1～25のアルキル基、炭素数1～25のアルコキシ基、炭素数1～25のチオアルコキシ基、炭素数6～30のアリールチオ基、炭素数1～25のアルキルスルファモイル基、炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、炭素数1～25のアルキルスルフィン酸基、炭素数6～30のフェニルスルフィン酸基、炭素数2～26のビリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のアルキルカルバモイル基、炭素数6～30のフェニルカルバモイル基、炭素数1～25のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> (R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置

換基を有していてもよい、炭素数1～25のアルキル基またはフェニル基を表し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに結合して5員環もしくは6員環を形成してもよい。)、-C R<sup>5</sup>=C(CN)R<sup>6</sup> (R<sup>5</sup>は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>はシアノ基または炭素数2～7のアルコキシカルボニル基を表す。)等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子等の置換基を有していてもよい、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のチオアルコキシ基が挙げられる。

【0016】環Bは、-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>基および-SO<sub>3</sub>基以外に置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基；アルコキシ基、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基；ハロゲン原子等が挙げられ、これらのアルキル基、アルコキシ基等の置換基は更にハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0017】Mは、配位子であるアゾ系化合物とキレート化合物を形成する能力を有する金属であれば特に制限されないが、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、オスミウム、イリジウム、白金等の遷移元素が好ましく、特にニッケル、コバルトが好ましい。ここで、一般式【I】において、特に好ましいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、環Aの置換基、環Bの置換基(-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>基および-SO<sub>3</sub>基以外のもの)およびMの組み合わせを表-1に示す。

【0018】

\* \* 【表1】

表-1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	端Aの置換基	端Bの置換基	M
置換基を有して いてもよい 炭素数1～5の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～5の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	遷移元素
		置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキシ基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	
		ハロゲン原子	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルコキシ基	
置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルコキシ基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルコキシ基	
		ハロゲン原子	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	
		ハロゲン原子	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の チオアルコキシ基	
置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の チオアルコキシ基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルコキシ基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルキル基	置換基を有して いてもよい 炭素数1～10の アルコキシ基	
		ハロゲン原子	ハロゲン原子	

【0019】含金属アゾ化合物は、単独あるいは数種類を混合して用いてもよい。光吸収層に用いられる含金属アゾ化合物以外の他の有機色素としては、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間型CT色素などが用いられるが、特にシアニン系色素、フタロシアニン系色素、その中でもインドレニン系シアニン色素が好ましく用いられる。

【0020】含金属アゾ化合物以外の他の有機色素は、それぞれ単独あるいは数種類を混合して用いてもよい。光吸収層への含金属アゾ化合物の混合比率は5重量%以上、より好ましくは10～90重量%とするのが効果的である。本発明の含金属アゾ化合物は通常の劣化防止剤とは異なり、含金属アゾ化合物自体が光記録材料としても良好な特性を有しているため、含金属アゾ化合物の配合比を大きくしても記録再生特性の変化は少なく、有機色素に固有の特性を損ねない利点を有している。

【0021】光吸収層中には、前述した有機色素及び含金属アゾ化合物以外に、有機色素に対する劣化防止剤、バインダーなどを添加してもよい。光吸収層の形成法としては、被塗物を有機溶媒に溶解して前記透明基板上にスピンドルする方法が好ましく用いられる。光反射層には銀または銀合金の薄膜を用い、成膜にはスパッタリング法、真空蒸着法などの手法が用いられるが、特にスパッタリング法が好ましく用いられ、光反射層は、基板

30

面に対する入射角を0としてθ-2θ法で測定したX線回折スペクトルにおいて、(111)面によるX線回折強度をI<sub>111</sub>、(200)面によるX線回折強度をI<sub>200</sub>としたとき、I<sub>200</sub> / I<sub>111</sub> ≤ 0.2となるような銀の多結晶薄膜とするのが好適である。光反射層の膜厚は50～200nmとするのが好ましい。銀合金薄膜を光反射層に用いる場合、その合金組成は再生レーザー光に対して高反射率のものであれば特に限定されないが、耐食性向上のためにロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、バナジウムなどの添加元素を5原子%以下の範囲で含有させてよい。

40

【0022】また、光反射層の保護層側の表面に対する耐食性向上のためにトリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカブトベンゾイミダゾール系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ジチオカルバミン酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物による表面処理を施してもよい。光反射層上に形成する保護層の材質としては、紫外線硬化樹脂、特にアクリル系の紫外線硬化樹脂を用いるのが好適であり、スピンドル法やスクリーン印刷法により厚み2～20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。また、紫外線硬化樹脂には、光反射層の保護層側の表面に対する防食剤として、トリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカブトベンゾイミダゾール系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ジチオカルバミン酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合

50

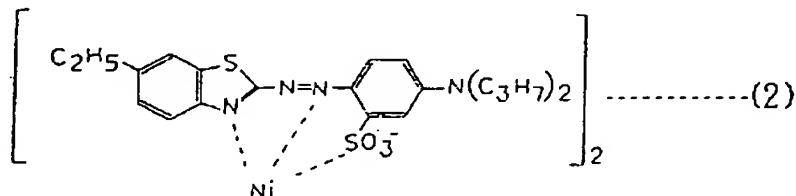
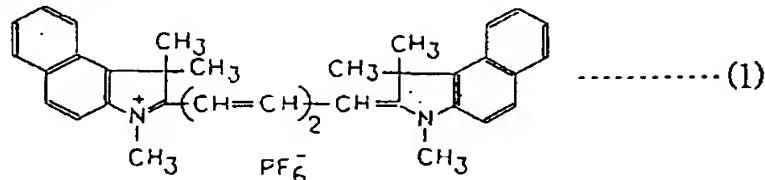
物を含有させて用いてもよい。また、保護層の上には必要に応じて第二の保護層やレーベル等の印刷層を設けてもよい。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、\*10



【0026】次いで、光吸收層の上に光反射層として、平均厚さ100nmの銀をDCマグネットロンスパッタ法により形成した。さらに、光反射層の上に紫外線硬化剤SD-318(大日本インキ化学(株)製)をスピンドルコート法により3μmの厚さで塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0027】得られた記録可能コンパクトディスクについて、光ディスク評価装置DDU-1000(株)バルステック工業製)でE FM信号の記録及び初期特性評価を行い、温度80℃、湿度90%の条件で500時間の高温高湿試験の後に、市販のCDプレイヤーで再生し、ブロックエラーレートの変化を測定したところ、わ

\*厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0024】光吸收層は、下記構造式(1)で示されるシアニン系色素と下記構造式(2)で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して、濾過した後、前記基板上にスピンドルコート法により成膜した。色素塗布の後、色素層中の溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオーブン中で10分間乾燥を行った。

【0025】

【化4】

ずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

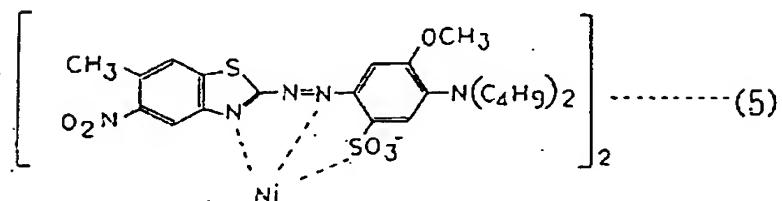
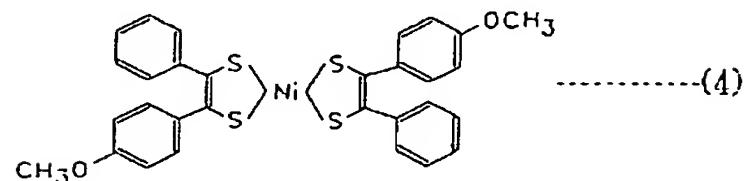
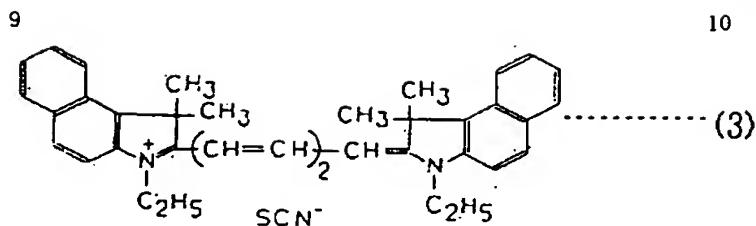
実施例2

下記構造式(3)で示されるシアニン系色素、下記構造式(4)で示されるジチオールニッケル錯塩系色素及び下記構造式(5)で示される含金属アゾ化合物を重量比6:1:3で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0028】

【化5】

(6)



【0029】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例3

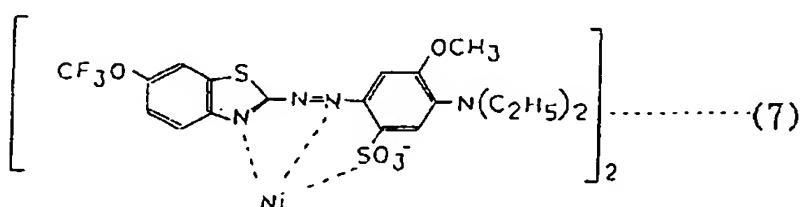
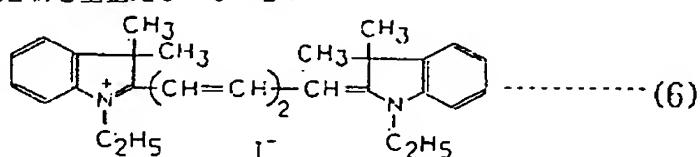
前記構造式(3)で示されるシアニン系色素、下記構造式(6)で示されるシアニン系色素及び下記構造式

(7)で示される含金属アゾ化合物を重量比3:5:2\*

\*で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0030】

【化6】



【0031】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例4

下記構造式(8)で示されるシアニン系色素と下記構造式(9)で示される含金属アゾ化合物を重量比9:1で

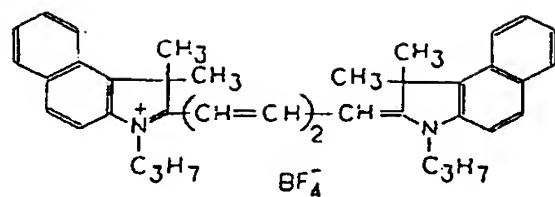
混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0032】

【化7】

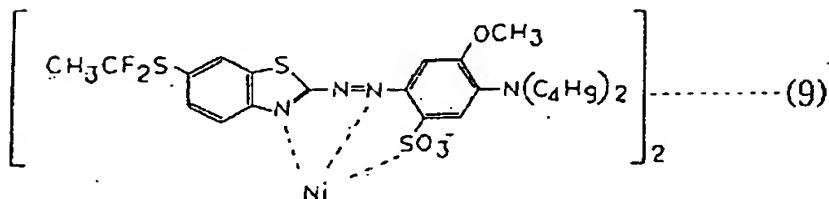
(7)

11



12

----- (8)



【0033】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

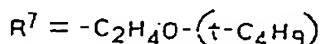
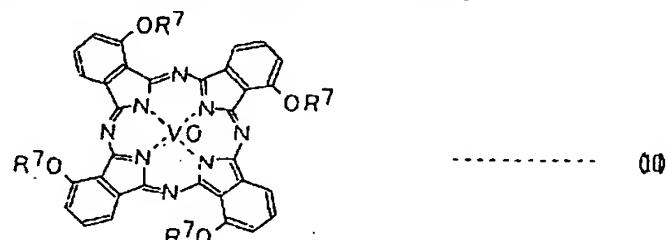
## 実施例5

下記構造式(10)で示されるフタロシアニン系色素と前記構造式(5)で示される含金属アゾ化合物を重量比\*

\* 6:4で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0034】

【化8】



【0035】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

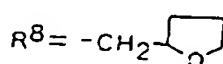
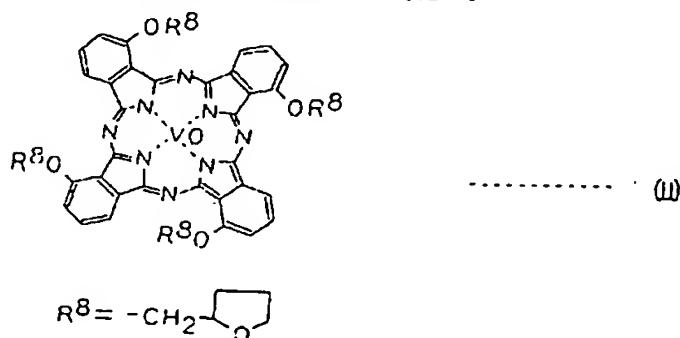
## 実施例6

下記構造式(11)で示されるフタロシアニン系色素と前記構造式(9)で示される含金属アゾ化合物を重量比\*

30:8:2で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0036】

【化9】



【0037】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

## 比較例1

前記構造式(1)で示されるシアニン系色素を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて

て、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0038】比較例2

前記構造式(3)で示されるシアニン系色素及び前記構造式(4)で示されるジチオールニッケル錯塩系色素を重量比6:1で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0039】比較例3

前記構造式(3)で示されるシアニン系色素及び前記構造式(6)で示されるシアニン系色素を重量比3:5で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0040】比較例4

前記構造式(8)で示されるシアニン系色素を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示し\*

表-2 高温高湿試験前後のブロックエラーレートの変化

	ブロックエラーレート(カウント/秒)			
	銀反射層		金反射層(参考例)	
	試験前	試験後	試験前	試験後
実施例1	11	15	6	9
実施例2	14	20	10	12
実施例3	8	12	11	12
実施例4	10	14	9	10
実施例5	16	22	13	15
実施例6	12	19	10	13
比較例1	9	831	11	12
比較例2	14	517	13	15
比較例3	7	439	10	17
比較例4	10	487	11	13
比較例5	11	220	9	10
比較例6	15	258	13	15

【0045】表-2より次のことが明らかである。比較例1～6では高温高湿試験後に、光反射層の腐食に基づ

\*た。

#### 【0041】比較例5

前記構造式(10)で示されるフタロシアニン系色素を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0042】比較例6

前記構造式(11)で示されるフタロシアニン系色素を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0043】参考例

実施例1～6、比較例1～5のそれぞれにおいて、光反射層の材質を金としたこと以外は同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、それぞれ実施例1と同様に試験を行った。結果を表-2の中で各実施例及び比較例に対応させて示した。

#### 【0044】

#### 【表2】

く多大なブロックエラーの増加が見られている。これに  
対して、本発明を適用した実施例1～6では、高温高湿  
試験後においても、ブロックエラーの増加が少なく、金  
を光反射層として用いた参考例の場合と同等のディスク  
信頼性が得られている。

## 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、耐久性に優れた高信頼  
性光記録媒体が低成本で製造可能となるため、工業上  
非常に有用である。